

**Романова Вера Васильевна**

**УТИЛИЗАЦИЯ МЫШЬЯКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО  
МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

**Специальность**

**05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Екатеринбург – 2013**

Работа выполнена в Исследовательском центре ОАО “Уралэлектромедь” в составе ООО “УГМК–Холдинг»” и на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”

Научный руководитель: Набойченко Станислав Степанович,  
член–корреспондент РАН,  
заслуженный деятель науки и техники РФ,  
профессор, доктор технических наук.

Официальные оппоненты: Радушев Александр Васильевич,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГБУН Институт технической химии  
УрО РАН,  
заведующий лабораторией органических  
комплексобразующих реагентов  
(г.Пермь),

Смирнов Борис Николаевич,  
кандидат технических наук,  
ОАО «Уралгипромет»,  
главный инженер.

Ведущая организация: ЗАО “Кыштымский медеэлектролитный  
завод”, г. Кыштым, Челябинская область.

Защита диссертации состоится 27 сентября 2013 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина” по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО “УрФУ”, зал Ученого Совета (ауд.І).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”

Автореферат диссертации разослан 27 августа 2013 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
доктор технических наук, профессор

С.В. Карелов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В процессах обогащения и металлургической переработки минерального сырья мышьяк количественно распределяется между промежуточными и отвальными жидкими, твердыми и газообразными продуктами. По отношению к извлекаемому цветному металлу мышьяк является бракующей примесью, что определяет необходимость его вывода из технологических процессов. Однако, учитывая высокую экологическую опасность мышьяка, желательно использовать токсикант в составе товарных продуктов или перевести в форму малотоксичных, слаборастворимых и неокисляющихся соединений, захораниваемых на специально отведенных полигонах, что и определило актуальность темы выполненных исследований.

При электролитическом рафинировании анодной меди в электролите остается до 87% всего поступающего мышьяка, что составляет более 155 т/год на ОАО “Уралэлектромедь”. Концентрация мышьяка в циркулируемом электролите достигает 2,5–10 г/дм<sup>3</sup>, что снижает выход катодной меди высшей марки (МОО<sub>к</sub>). Для поддержания требуемого состава электролита часть его выводят на регенерацию в купоросное производство и дополнительно вводят свежий электролит.

Известны различные методы удаления мышьяка из металлургического цикла (электрохимический, химический, экстракционный и их сочетание).

В качестве базовой операции очистки отработанного медьсодержащего электролита от мышьяка нами выбрана экстракция с использованием длинноцепочечных алкиламинов с последующей утилизацией выделенного токсиканта в составе товарного продукта.

**Цель работы.** Научное обоснование, исследование и разработка экстракционной технологии очистки отработанного электролита от мышьяка и утилизации выделенного токсиканта в составе антисептика.

### **Задачи исследований.**

1. Установить закономерности взаимодействия длинноцепочечных алкиламинов и их солей с различными анионами в гетерофазных жидких системах “водная–органическая” для выявления оптимальных условий селективного выделения арсенит– и арсенат–ионов из электролита.

2. Подобрать оптимальные условия для регенерации экстрагентов, возможные пути утилизации реэкстрактов, содержащих мышьяк и серную кислоту.

3. Реализовать процесс концентрирования мышьяка посредством последовательных операций его осаждения из технологических растворов, получения токсиканта в виде мышьяковой кислоты для утилизации в составе антисептика.

4. Определить исходный состав и условия получения антисептика, содержащего соединения мышьяка, хрома и меди.

5. Оптимизировать режимы технологии и конструкцию агрегатов по утилизации отработанного электролита с целью получения высокосортных солей меди и никеля, уменьшения токсичности и объема вторичных отходов для снижения антропогенного воздействия на экосистему.

6. Выявить математические зависимости показателей экстракции мышьяка ( $Y_i$ ) от величины технологических параметров ( $X_j$ ) операции, полезных для использования в системах обучения, управления разработанной технологией.

**Методы исследований.** Использованы стандартные программные пакеты; математическая статистика; физико-химические методы исследований и анализа сырья, промежуточных и товарных продуктов, вторичных отходов производства:

- атомная эмиссионная спектрометрия с индукционно связанной плазмой (ICP–AES) (Cu, Zn, Fe, Cr, Ca);

- лазерно–искровая эмиссионная спектрометрия (LIBS или LIPS) (Cu, Zn, Fe, Cr);

- атомно–абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией (FAAS) (As, Cu, Zn, Fe, Ca, Mg, Pb, Cd, Cr);

- титриметрия ( $Cl^-$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ).

**Достоверность** полученных результатов базируется на использовании сертифицированных физико-химических методик исследования и воспроизводимости лабораторных экспериментальных данных (не менее 90–95%) на стадиях опытно-промышленной и промышленной практик.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Комплексная переработка отработанных электролитов и очистка от мышьяка с использованием ряда технологий: экстракция; гидролитическое осаждение; автоклавная окислительная нейтрализация, с целью получения качественной катодной меди, сортовых солей меди, никеля и попутного получения мышьяк содержащего антисептика для обработки древесины.

2. Гидрометаллургические процессы и агрегаты по переработке сложных по составу электролитов при минимальных выбросах в атмосферу и водоемы в форме вторичных производственных отходов.

3. Технология получения мышьяковой кислоты и антисептика, содержащего соединения мышьяка, хрома и меди.

**Научная новизна.**

1. Взаимодействие длинноцепочечных алкиламинов (ПАВ) с различными анионами в системах “водная–органическая”, их гидрофильно–олеофильные свойства ( $ГОС^0$ ) термодинамически характеризуются величиной свободной энергии мицеллообразования ПАВ ( $W_{m(w/o)}$ ) по принципу аддитивности;

- энергетический баланс взаимодействий исследованных аминов с растворителями зависит от природы функциональной группы, числа метиленовых групп и наличия ароматических циклов в углеводородном радикале;

– с увеличением температуры значения гидрофильно–олеофильных свойств ( $\text{ГОС}^0$ ) аминов уменьшаются в связи с возрастанием их критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и метиленовой группы в органической фазе.

2. Процесс экстракции протекает в переходной области. Значения коэффициента массопередачи ( $K$ ) для арсенит–ионов увеличиваются с ростом концентрации анионов  $\text{HSO}_4^-$  вследствие эффекта высаливания.

3. В кислых ( $\text{pH} < 1$ ) сульфатных растворах, содержащих не более  $0,6 \text{ моль/дм}^3$  мышьяковой кислоты, коэффициент распределения ( $D_{\text{As}}$ ) возрастает от трибутилфосфата (ТБФ) к фосфорорганическим кислотам (ФОК); с повышением температуры растворов извлечение мышьяка в органическую фазу снижается.

4. Добавка три изоактиламина (ТиОА) в ТБФ способствует реализации механизма бинарной экстракции и эффекта синергизма, что обеспечивает глубокое (более 98%) удаление мышьяка из растворов.

#### **Практическая значимость.**

1. Разработаны технологии, позволяющие количественно выделять из отработанного электролита мышьяк с последующим получением товарного антисептика для обработки древесины;

– в промышленном масштабе освоен новый аппарат колонного типа для глубокой нейтрализации электролитов медными гранулами с получением медно–мышьякового кека;

– установлен и освоен режим экстракции мышьяка, обеспечивающий регенерацию раствора меди и его использования в купоросном производстве.

2. Регрессионные зависимости показателей ( $Y_i$ ) от величины параметров ( $X_j$ ) для экстракции мышьяка из растворов использованы при создании систем управления технологией по переработке отработанного электролита.

#### **Реализация научно-технических результатов работы.**

На ОАО “Уралэлектромедь”, ООО “УГМК–Холдинг”, внедрена комбинированная, ресурсо– и энергосберегающая, экологически безопасная технология с использованием разработанного аппарата колонного типа для переработки отработанного электролита, обеспечивающая извлечение солей меди, солей никеля и отделение мышьяка в мышьяковую кислоту для получения нового вида продукции – антисептика “Элемсепт” для обработки древесины.

Реальный экономический эффект от реализации технологических решений в купоросном производстве, защищенных патентами, составил  $\sim 2,0$  млн. руб./год; предотвращенный эколого–экономический ущерб  $\sim 8,38$  млн. руб./год.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты работы доложены на 2–х международных научно–технических конференциях в 2012 г.

#### **Личный вклад автора.**

Научно–теоретическое обоснование, постановка и непосредственное участие в проведении исследований, анализе и обобщении полученных результатов, в разработке технологий: экстракционный способ очистки растворов от мышьяка, нейтрализация раствора в аппарате колонного типа, получение антисептика, технического медного купороса 1А сорта, разработка нормативно-технической документации для опытно-промышленных испытаний, для создания участка получения антисептика.

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликованы 6 научных работ в журналах Перечня ВАК; получено 6 патентов на изобретение.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (первая глава) и трёх глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 187 наименований, приложений.

Материалы диссертации изложены на 170 страницах машинописного текста, в том числе рисунков – 59, таблиц – 31.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность исследуемой в диссертации темы, сформулированы цель и задачи исследований.

**В первой главе** (литературный обзор) рассмотрена совокупность физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии длинноцепочечных алкиламинов с различными анионами в гетерофазных жидких системах “водная–органическая”. Проведен критический анализ основных методов выделения и концентрирования мышьяка из твердой и жидкой фаз, дана оценка экологической опасности соединений мышьяка для окружающей среды.

Обоснован выбор объектов исследования – ресурсо– и энергосберегающих процессов и агрегатов для комплексной переработки отработанного электролита операции электрорафинирования меди с получением сортовых товарных продуктов – солей меди, никеля и мышьяксодержащего антисептика.

**Во второй главе** приведены результаты исследований по основным физико-химическим процессам взаимодействия длинноцепочечных алкиламинов с различными по природе анионами в системах “водная–органическая”, экстракционной очистки растворов от мышьяка и математического обобщения экспериментальных данных для процесса жидкостной экстракции.

Необходимым условием получения катодной меди марки  $МОО_k$  и исключения накопления мышьяка в производственном цикле является системный вывод на регенерацию и очистку от мышьяка, как бракующей примеси, циркулирующего электролита с попутным получением солей меди и никеля. Из возможных способов селективного выделения мышьяка из технологических растворов (реагентный, гидролитический) предпочтение отдано экстракции анионных и молекулярных форм токсиканта

поверхностно–активными длинноцепочечными алкиламинами (ПАВ), фосфорорганическими кислотами и нейтральными кислородсодержащими соединениями.

Основные физико-химические свойства аминов и их солей, определяющие их экстракционную активность обусловлены дифильным строением молекул. Количественная оценка гидрофильно–олеофильных свойств соединений аминов важна для прогнозирования конечного результата процесса экстракции и может быть термодинамически выражена через критерии мицеллообразования ПАВ.

Оценка сольвофильно–сольвофобных свойств алкиламинов показала, что изменение свободной энергии мицеллообразования ПАВ ( $W_{m(w/o)}$ ), содержащих в алкильной части молекулы 8–18 углеродных атомов, в органической (о) и водной (w) фазах подчиняется принципу аддитивности: с увеличением числа метиленовых групп  $n(CH_2)$  в углеводородном радикале ПАВ, изменение свободной энергии мицеллообразования в водной фазе ( $W_{m(w)} = W_{p(w)} + n(CH_2) \cdot W(CH_2)_{(w)}$ ) увеличивается, а в органической – уменьшается (табл.1).

Таблица 1 – Значения энергии мицеллообразования, константы распределения и ГОС солей аминов при 298 К в воде и бензоле

Алкиламины	$W_p(o)$ , кДж/моль	$-W_p(w)$ , кДж/моль	$-W(CH_2)_{(o)}$ , кДж/моль	$W(CH_2)_{(w)}$ , кДж/моль	$K_p$	ГОС <sup>о</sup>
$C_8H_{17}(CH_3)_3NCl$	31,42	14,67	0,66	2,03	$4,98 \cdot 10^{-5}$	16,61
$C_{10}H_{21}(CH_3)_3NCl$					$4,37 \cdot 10^{-4}$	4,40
$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$					$3,84 \cdot 10^{-3}$	2,42
$C_{15}H_{31}(CH_3)_3NCl$					$1,0 \cdot 10^{-1}$	1,36
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	31,42	13,95	0,66	2,03	$1,73 \cdot 10^{-3}$	2,88
$(C_4H_9)_3N \cdot HCl$	25,53	14,76	0,66	1,90	$2,1 \cdot 10^{-2}$	2,19
$(C_6H_{13})_2NH \cdot HCl$	19,85	10,63	0,67	1,74	$5,31 \cdot 10^{-1}$	1,15
$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	17,04	9,35	0,67	1,70	2,28	0,82

Таблица 2 – Коэффициенты гидрофильности аминов различного химического строения

Алкиламины	$pK_n / \Delta S_{II, э. е.}$	$\rho$	ПАВ	$pK_n / \Delta S_{II, э. е.}$	$\rho$
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Cl$	2,2/1,5	16,4	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3HSO_4$	2,2/2,0	16,25
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$	2,2/6,6	14,9	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3NO_3$	2,2/2,2	16,2
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3J$	2,2/13,1	13,0	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3AsO_2$	2,2/4,5	15,5
$(C_nH_{2n+1})_3N \cdot HCl$	2,6/1,5	14,7	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3ReO_4$	2,2/6,3	15,0
$(C_nH_{2n+1})_2NH \cdot HCl$	3,0/1,5	13,0	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3ClO_4$	2,2/7,3	14,7
$(C_nH_{2n+1})NH_2 \cdot HCl$	3,4/1,5	11,3	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3H_2VO_4$	2,2/9,2	14,1
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3F$	2,2/16,8	21,8	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3SCN$	2,2/10,0	13,9
$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3BrO_3$	2,2/-1,2	17,2	$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3JO_4$	2,2/10,5	13,8

Коэффициент гидрофильности гомологических рядов аминов, выявленный благодаря принципу аддитивности, учитывает влияние природы полярной группы молекул ПАВ на ГОС гомологического ряда и не зависит от длины углеводородного радикала  $n(CH_2)$ . Факторы, увеличивающие ассоциацию молекул ПАВ в органической фазе и понижающие её в водных

растворах, способствуют повышению гидрофильности гомологического ряда ПАВ (табл.2).

Влияние природы полярной группы на величину коэффициента гидрофильности отражает постоянная величина, численно равная длине отрезка, отсекаемого на оси ординат ( $\rho$ ) при значении константы ионизации аминов  $pK_{и} = 0$  и коэффициент пропорциональности ( $b$ ), определяемый по тангенсу угла наклона прямолинейных зависимостей в координатах “ $\rho - pK_{и}$ ” ( $b = \text{tg}\beta = 4,25$ ), где  $pK_{и}$  – отрицательный логарифм константы ионизации аминов.

Природа противоиона ПАВ также определяет величину коэффициента гидрофильности и характеризуется постоянной, численно равной длине отрезка, отсекаемого на оси ординат при значении  $\Delta S_{II} = 0$ , а также коэффициентом пропорциональности ( $c$ ), рассчитанном по тангенсу угла наклона прямолинейных зависимостей в координатах “ $\rho - \Delta S_{II}$ ” ( $c = \text{tg}\gamma = 0,293$ ).

Влияние природы и состава жидких фаз на ГОС аминов можно выразить через поверхностные и объемные свойства растворителя, характеризующиеся межфазным поверхностным натяжением на границе раздела фаз “водная – органическая” ( $\sigma$ ), диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ), параметром растворимости Гильдебрандта ( $\delta$ ).

Наряду с природой органического растворителя на величины ГОС и коэффициента гидрофильности влияет компонентный состав водной фазы: химически индифферентные к ПАВ неорганические электролиты; неионизированные органические соединения – спирты, кислоты, основания.

В области кислотности ( $pH < 8$ ), когда амины находятся, практически полностью, в ионизированном состоянии избыток кислоты действует подобно индифферентному электролиту, когда слабоионизированные амины могут переходить в тонко эмульгированные основания.

С увеличением температуры в интервале 298–328 К значения ГОС аминов уменьшаются, главным образом в связи с возрастанием критической концентрации мицеллообразования (ККМ) солей первичных, вторичных, третичных и четвертичных алкиламинов ( $C_{к(о)}$ ) и энергии метиленовой группы  $W_{CH_2(o)}$  в органической фазе (табл.3).

Таблица 3 – Значения энергии мицеллообразования ( $W_{i(o/w)}$ , кДж/моль), константы распределения и ГОС хлоридов алкиламинов при 298–328 К в воде и бензоле

Алкиламины	T, К	$W_p(o)$	$-W_p(w)$	$-W(CH_2)_{(o)}$	$W(CH_2)_{(w)}$	$K_p$	ГОС
$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$ четвертичный	298	31,42	14,67	0,66	2,03	$3,84 \cdot 10^{-3}$	2,42
	313	31,50	14,75	0,99	2,01	$1,60 \cdot 10^{-2}$	2,09
	328	31,55	14,85	1,31	2,0	$6,75 \cdot 10^{-2}$	1,73
$(C_6H_{13})_2NHCl$ вторичный	298	19,85	10,63	0,67	1,74	$5,31 \cdot 10^{-1}$	1,15
	313	19,87	10,66	1,0	1,72	2,35	0,79
	328	19,90	10,70	1,32	1,70	9,74	0,42

Полученные температурные зависимости величин ККМ позволили



рассчитать изменение термодинамических параметров изучаемых систем в процессе мицеллообразования (табл.4), для чего были построены вспомогательные графики в координатах “ $\ln C_{к(o/w)} - (1/T)$ ”. Мицеллообразование исследованных аминов в водной и органической фазах является самопроизвольным ( $\Delta G^o_{м(o/w)} < 0$ ) и экзотермическим ( $\Delta H^o_{(o/w)} < 0$ ). В водной фазе возрастает энтропия  $S^o_{(w)}$  и изменение энтропии положительное ( $\Delta S^o_{(w)} > 0$ ), обусловленное взаимодействием ионогенных групп ПАВ с молекулами полярного растворителя.

Таблица 4 – Термодинамические характеристики мицеллообразования алкиламинов

Хлорид алкиламина	Т, К	$\Delta H^o_{(o/w)}$ , кДж/моль		$-T\Delta S^o_{(o/w)}$ , кДж/моль		$\Delta G^o_{(o/w)}$ , кДж/моль	
		бензол	вода	бензол	вода	бензол	Вода
$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$	298	-83,62	-5,94	52,52	-4,30	-31,10	-10,24
	313			55,16	-4,52	-28,46	-10,46
	328			57,81	-4,73	-25,81	-10,67
$(C_6H_{13})_2NH \cdot HCl$	298	-84,73	-6,04	65,17	-4,75	-19,56	-10,79
	313			68,45	-4,99	-16,28	-11,03
	328			71,73	-5,23	-13,0	-11,27

Напротив, в органической фазе (аполярной) энтропия убывает  $S^o_{(o)}$ , что приводит к увеличению абсолютных значений отрицательной величины изменения энтропии ( $\Delta S^o_{(o)} < 0$ ).

Очевидно, что ассоциация ПАВ в воде приводит к уменьшению “наведенной” ориентации молекул растворителя при истинном растворении ПАВ, а ассоциация ПАВ в бензоле – к ее увеличению, вследствие незначительной сольватированности полярных групп.

При уменьшении диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) органической среды в ряду от фурана к циклогексану снижаются величины: экзотермического теплового эффекта, энтропии (табл.5) и коэффициента распределения (табл.6), при одновременно увеличивающихся значениях ГОС, абсолютные величины которых возрастают вместе с длиной углеводородного радикала молекулы ПАВ.

Таблица 5 – Термодинамические характеристики мицеллообразования хлорида ундециламинпиридина в органических растворителях

Ундециламинпиридин хлорид	Растворитель	$\epsilon$	$-\Delta H^o_{(o)}$ , кДж/моль	$-\Delta S^o_{(o)}$ , Дж/(моль К)
$C_{11}H_{23}NC_5H_5Cl$	Анизол $C_7H_8O$	4,33	97,29	221,6
	Фуран $C_4H_4O$	2,95	84,94	180,2
	Бензол $C_6H_6$	2,27	76,56	152,0

С учетом природы органической фазы оптимальные значения коэффициента гидрофильности и гидрофильно–олеофильного соотношения равны:

а)  $\rho \geq 17,0$ ; ГОС  $\leq 2,65$ , для четвертичных аммониевых и пиридиниевых оснований (табл.6);

б)  $\rho \geq 11,7$ ; ГОС  $\leq 0,50$ , для первичных и вторичных алкиламинов.

Таблица 6 – Влияние температуры и природы растворителей на характеристики хлорида ундециламинпиридина

ПАВ, растворитель	T, К	$C_{к(о)}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$Wp(o) /$ $/ -W_{сн2(o)}$ , кДж/моль	$K_p$	ГОС <sup>о</sup>	$W_{сн2(o/w)}$ , кДж/моль	$\rho$
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl, анизол ( $\varepsilon = 4,33$ )	298	$1,21 \cdot 10^{-4}$	31,38 / 0,82	$3,55 \cdot 10^{-3}$	2,67	2,85	15,9
	313	$7,23 \cdot 10^{-4}$	31,45 / 1,23	$1,9 \cdot 10^{-2}$	2,22	3,24	14,0
	328	$4,38 \cdot 10^{-3}$	31,50 / 1,64	$1,06 \cdot 10^{-1}$	1,70	3,64	12,5

Таблица 7 – Коэффициенты распределения и равновесия при экстракции анионов

Амин ( $f_1 = C_i$ , $f_2 = pK_{OH}$ )	Разбавитель ( $f_3 = \varepsilon$ )	Анион ( $f_4 = \Delta S$ , э.е.)	$-\lg D_o$	$K_p \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta K_p \cdot 10^{-3}}{\Delta f_i}$
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCl (8) C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCl (10) C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCl (12) C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCl (15)	Бензол	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (4,5)	2,62	2,39	0,34
			2,52	3,01	
			2,42	3,79	
			2,32	4,78	
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCl (11,8) (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub> NHCl (11,4) (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> NHCl (11,0) C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> NH <sub>2</sub> ·HCl (10,6)	Бензол	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (4,5)	2,32	4,78	-47,28
			1,86	13,77	
			1,46	34,59	
			1,21	61,52	
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCl	Бензол (2,27)	AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (4,5)	2,32	4,78	5,67
	Фуран (2,95)		2,12	7,57	
	Анизол (4,33)		1,82	15,10	
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NCl	Бензол	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (-1,2)	3,02	0,95	1,26
		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (2,0)	2,62	2,39	
		AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (4,5)	2,32	4,78	
		Br <sup>-</sup> (6,6)	2,02	9,53	
		I <sup>-</sup> (13,1)	1,72	19,01	

Установлено, что скорость экстракции арсенит-ионов с ростом температуры увеличивается, а равновесная концентрация AsO<sub>2</sub><sup>-</sup> снижается в интервале  $C_{(o)г} = 0,35-0,31$  моль/дм<sup>3</sup> при исходной концентрации мышьяка  $C_{(w)г=0} = 0,5$  моль/дм<sup>3</sup> (рис.1а).

Увеличение скорости перемешивания приводит к росту степени превращения F, что является признаком пленочной кинетики (процесс лимитируется стадией диффузии через пленку на границе раздела фаз “водная – органическая”).

Данные о кинетике экстракции арсенит-ионов в опытах с прерыванием процесса (кривая 6, рис.1б) свидетельствуют о том, что остановка процесса на полтора часа, практически, не сказывается на кинетической кривой, т.е. стадия диффузии внутри органической фазы не является определяющей.

Зависимости  $\ln(1-F)$  от  $\tau$  остаются линейными при степенях превращения  $F = 0,1-0,9$ . При увеличении температуры в интервале 293–333 К значения коэффициента массопередачи ( $K'$ ) возрастают (рис.1в, табл.8).

Значение энергии активации ( $E_a$ ) уменьшается с 24,4 до 12,2 кДж/моль, соответственно, для первичных и четвертичных алкиламинов, что характерно

для переходной области при нарастающем вкладе диффузионных сопротивлений.

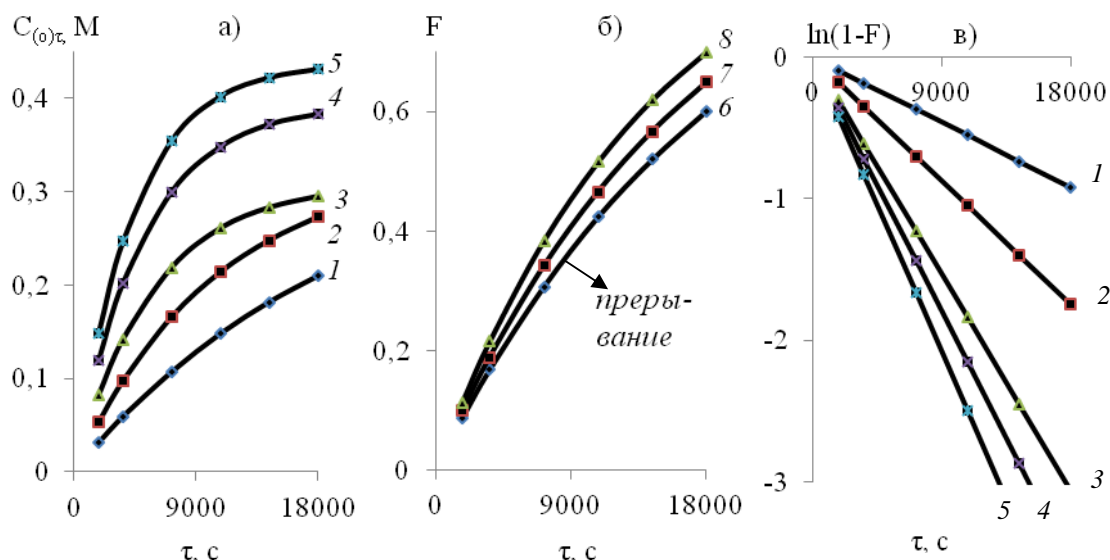


Рис.1. Зависимость концентрации  $\text{AsO}_2^-$ -ионов  $C_{(0)\tau}$  (а), степени превращения  $F$  (б), показателя  $\ln(1-F)$  (в) от продолжительности контакта фаз  $\tau$  при экстракции хлорида тетрадециламина  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  в системе “вода–бензол” при температуре, К: 293 (1,6-8); 313 (2); 333 (3-5), со скоростью перемешивания  $\text{с}^{-1}$ : 3,3 (1-6); 5,0 (7); 6,7 (8). Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/ $\text{дм}^3$ : 0,001 (1-3,6-8); 0,5 (4); 1,0 (5)

Таблица 8 – Коэффициенты ( $K'$ ) и сопротивление ( $R_m$ ) массопередаче, энергия активации ( $E_a$ ) при экстракции арсенит-ионов алкиламинами

Алкиламин	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/ $\text{дм}^3$	$\omega$ , $\text{с}^{-1}$	$T$ , К	$K' \cdot 10^4$ , 1/с	$R_m \cdot 10^{-3}$ , с/ $\text{дм}$	$E_a$ , кДж/моль
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ первичный	0,001	3,3	293	0,51	19,6	24,4
	»	5,0	»	0,58	-	
	»	6,7	»	0,67	-	
	»	3,3	313	0,97	10,3	
	»	»	333	1,70	5,9	
	0,5	»	»	1,99	5,0	
	1,0	»	»	2,32	4,3	
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ вторичный	0,001	3,3	293	8,7	1,15	17,4
			313	13,7	0,73	
			333	20,5	0,49	
$\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ третичный	0,001	3,3	293	40,7	0,25	13,6
			313	58,1	0,17	
			333	79,5	0,125	
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$ четвертичный	0,001	3,3	293	71,4	0,14	12,2
			313	98,3	0,10	
			333	130,4	0,08	

С учетом выявленных кинетических закономерностей, целесообразно проводить экстракцию арсенит-ионов из сернокислых растворов с высоким электролитным фоном ( $\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 1$  моль/ $\text{дм}^3$ ) сильноионизированными алкиламинами с длиной углеводородного радикала  $R \geq (\text{C}_{14}-\text{C}_{16})$  (например, хлоридом пентадецилтриметиламина  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$ ), при

повышенных температурах ( $T \geq 300 \text{ K}$ ), что способствует сокращению продолжительности процесса при, сравнительно, небольшом (5–10 %) температурном снижении равновесных концентраций извлекаемого компонента в органической фазе ( $C_{(орг)}$ ).

Для селективного выделения мышьяка (V) их кислых ( $pH < 1$ ) сульфатных растворов в форме арсенат-ионов  $[H_{(3-n)}AsO_4]^{n-}$  использовали экстрагенты: трибутилфосфат; три-изооктиламин ( $H_2SO_4 \leq 1 \text{ моль/дм}^3$ ); нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС) – эфиры ряда: фосфат–фосфонат–фосфиноксид; фосфорорганические кислоты (ФОК): ди-2-этилгексилфосфорная (Д2ЭГФК); изододецилфосфетановая (ИДДФК); диизооктилфосфинатовая (ДИОФК).

Продолжительность установления равновесия в системе с алкиламинами составляет не менее 30 мин, в отличие от экстракции As(V) фосфорорганическими кислотами, когда равновесие устанавливается в течение трех минут (рис.3). Распределение мышьяка(V) в зависимости от кислотности водной фазы для исследованных экстрагентов показано на рис.3.

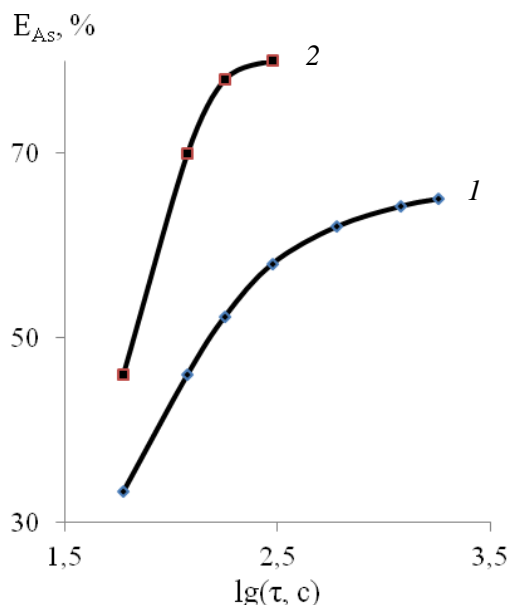


Рис.2. Зависимость извлечения мышьяка (V) ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$ ) от продолжительности контакта фаз: ТиОА (1); Д2ЭГФК (2). Концентрация  $H_2SO_4$ ,  $\text{моль/дм}^3$ : 0,03 (1); 2,0 (2)

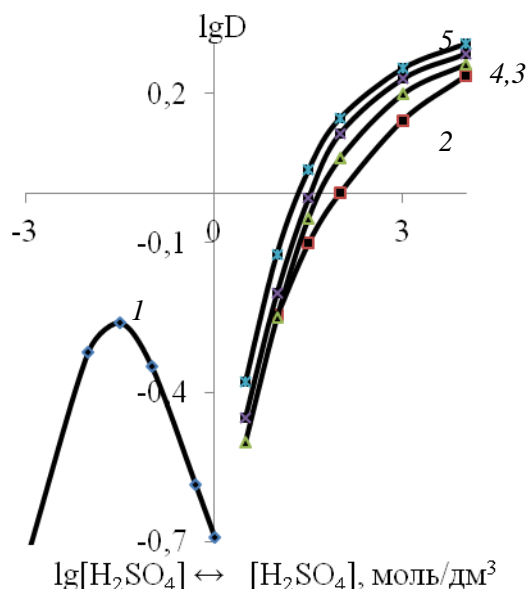


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения мышьяка ( $0,2 \text{ моль/дм}^3$ ) от кислотности водного раствора. Экстрагенты ( $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ): ТиОА (1); ТБФ (2); ДИОФК (3); ИДДФК (4); Д2ЭГФК (5)

В слабокислых растворах ( $pH \geq 1$ ) алкиламинами, реализуя свою высокую протоно-акцепторную способность, экстрагируют диссоциированную на ионы мышьяковую кислоты, в основном в форме дигидроарсенат-иона  $H_2AsO_4^-$  по механизму реакции ионного обмена.

В присутствии сильного электролита (серной кислоты) диссоциация  $H_3AsO_4$  подавляется, взаимодействие с нейтральными фосфорорганическими реагентами осуществляется за счет близко действующих ван-дер-ваальсовых

сил, свойственных аполярным соединениям и слабым электролитам, по механизму присоединения.

Созэкстракция серной кислоты при ее концентрации в водной фазе 1–4 моль/дм<sup>3</sup> незначительна: коэффициент распределения  $D_{\text{сер.к-та}} = 0,03\text{--}0,16$ , что позволяет достигнуть высокого разделения мышьяковой и серной кислот: коэффициенты разделения  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равны 10–23.

Из логарифмической зависимости:  $\{\lg D_{\text{As}} = q \lg [\text{As}]_{(w)} + p\}$ , для исследованных ФОК определили значения сольватного числа  $q$ , равного числу молекул экстрагента в экстрагируемом комплексе на одну молекулу извлекаемого компонента, а также константу равновесия ( $\lg K_p$ ), численно равную длине отрезка, отсекаемого полученной линейной зависимостью на оси ординат “ $\lg D_{\text{As}}$ ” (рис.4; табл.9).

Таблица .9. – Значения параметров логарифмической зависимости коэффициента распределения мышьяковой кислоты ( $\lg D_{\text{As}}$ ) от концентрации мышьяка в водной фазе ( $\lg [\text{As}]$ ) при концентрации экстрагента 1,6 моль/дм<sup>3</sup>

Экстрагент	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/дм <sup>3</sup>	$[\text{H}_3\text{AsO}_4] < 1,6$ моль/дм <sup>3</sup>		$[\text{H}_3\text{AsO}_4] > 1,6$ моль/дм <sup>3</sup>	
		$q$	$K_p$	$q$	$K_p$
ТиОА	$3 \cdot 10^{-2}$	1,18	0,34	0,47	0,73
ТБФ	2,0	2,46	0,76	1,02	1,48
ДИОФК		1,50	0,83	0,67	0,82
ИДДФК		1,60	0,71	0,70	1,07
Д2ЭГФК		1,70	0,87	0,76	1,35

При экстракции мышьяковой кислоты в области концентраций ( $\text{As} \leq 0,6$  моль/дм<sup>3</sup>) из кислых растворов коэффициент распределения ( $D_{\text{As}}$ ) возрастает в соответствии с увеличением степени ионизации ФОК в ряду:



Экспериментальные и расчетные данные по изучению влияния температуры на процесс экстракции мышьяка (V) различными по природе экстрагентами приведены на рис.5 и в табл.10. Выявлено, что рост температуры приводит к снижению извлечения мышьяка в органическую фазу.

Исследование зависимости извлечения мышьяка из органической фазы сульфатными растворами показало, что для эффективной реэкстракции из ТиОА (три-изооктиламина) концентрация серной кислоты в реэкстракте должна быть 40–50 г/дм<sup>3</sup>, а для Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилфосфорной) – 100–130 г/дм<sup>3</sup> сульфата натрия, в режиме 2-х ступенчатого противотока. Продолжительность расслоения фаз составляет 12–15 мин при температуре 293–298 К и сокращается до 3–5 мин с повышением температуры системы до 308–313 К.

Определены условия очистки от мышьяка технологических растворов, содержащих, г/дм<sup>3</sup>: 2,5– 11,3 As(V); 1,6–45,0 Cu; 19–97 Ni; 0,3–2,0 Sb; 2,4–3,2 Fe; 50–190  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При экстракции ТБФ небольших концентраций мышьяка (V) ( $\text{As} < 2,5$  г/дм<sup>3</sup>) из кислых ( $\text{H}_2\text{SO}_4 > 180$  г/дм<sup>3</sup>) растворов 70%-ное

извлечение элемента достигается при 6 стадиях, 94% – при 10, при отношении объемов контактирующих фаз  $V_{(o)}:V_{(в)} = 1:1$  (кривая 1, рис.6).

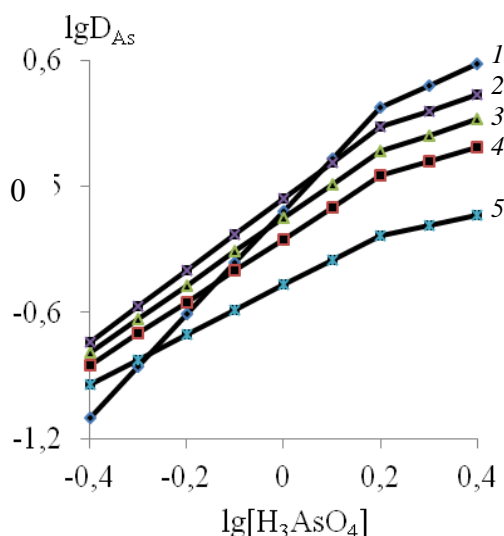


Рис.4. Зависимость коэффициента распределения мышьяковой кислоты от ее концентрации в водной фазе. Экстрагенты, (1,6 моль/дм<sup>3</sup>): ТБФ(1); Д2ЭГФК (2); ИДДФК (3); ДИОФК (4); ТиОА (5)

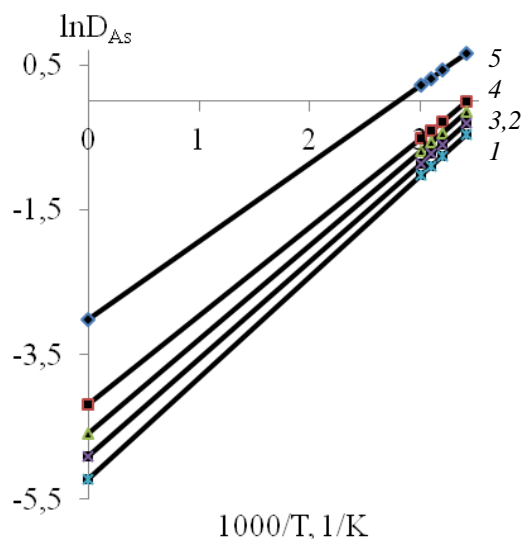


Рис.5. Зависимость коэффициента распределения мышьяковой кислоты от обратной температуры для экстрагентов: ТБФ (1); ДИОФК (2); ИДДФК (3); Д2ЭГФК (4); ТиОА (5)

Таблица 10 – Термодинамические параметры экстракции мышьяка (V)

Экстрагент	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	T, К	lgD	ΔH, кДж/моль	ΔS, кДж/моль	ΔG, кДж/моль
ТБФ	2,0	293	-0,755	11,64	0,044	-1,25
		313	-0,894			-2,13
		333	-1,024			-3,01
ДИОФК		293	-0,594	11,22	0,041	-0,79
		313	-0,728			-1,61
		333	-0,853			-2,43
ИДДФК		293	-0,433	10,81	0,038	-0,32
		313	-0,562			-1,08
		333	-0,683			-1,84
Д2ЭГФК		293	-0,010	10,16	0,035	-0,025
		313	-0,276			-0,72
		333	-0,511			-1,42

При увеличении концентрации мышьяка до 9 г/дм<sup>3</sup> и отношения объема фаз  $V_{(o)} : V_{(в)} = 2 : 1$ , степень извлечения элемента  $E_{As} \approx 94 \%$  достигает за 6 стадий (кривая 2, рис.6а).

При высокой концентрации мышьяка ( $As > 10$  г/дм<sup>3</sup>) и уменьшения содержания серной кислоты ( $H_2SO_4 < 60$  г/дм<sup>3</sup>) при экстракции ФОК степень извлечения элемента не превышает  $E_{As} = 67\text{--}71\%$  за 10 стадий, при  $V_{(o)}:V_{(в)} = (1\text{--}2):1$  (кривые 3,4, рис.6). При соотношении  $V_{(o)}:V_{(в)} = 4:1$  степень извлечения мышьяка возрастает до 93% за 6 стадий (кривая 5, рис.6а). Увеличение кислотности раствора (110–150 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), при прочих

равных условиях, ведет к росту степени извлечения мышьяка ФОК с ~70 до 84–96% (кривые 6,7, рис.6а).

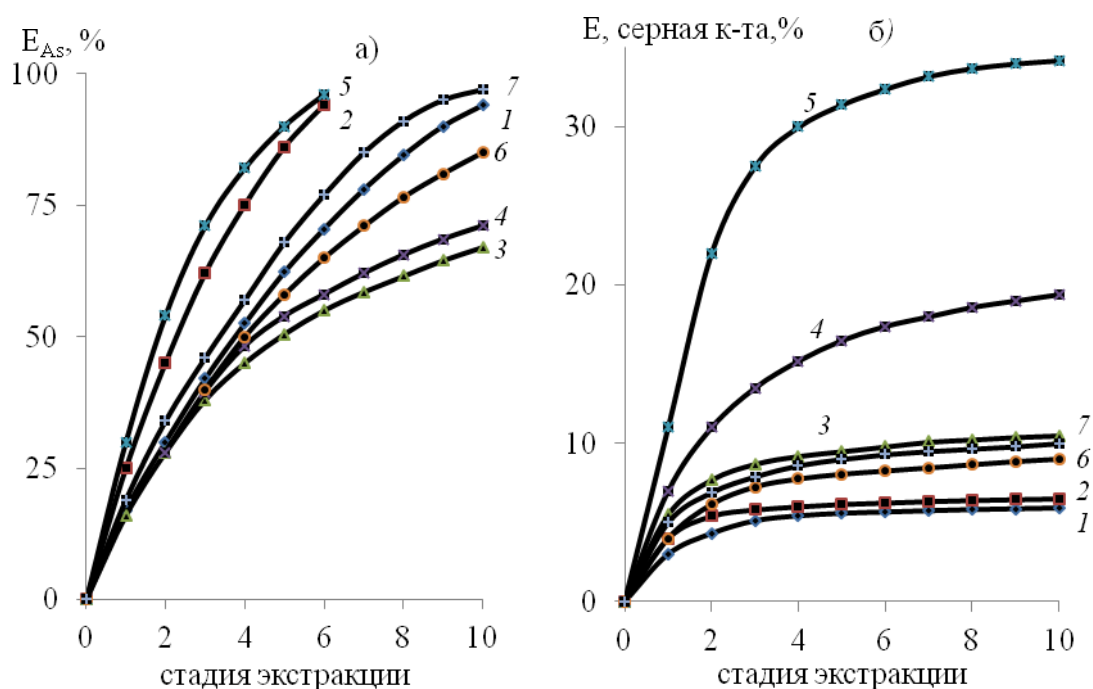


Рис.6. Зависимость извлечения мышьяка (а), серной кислоты (б) из водной фазы от стадии экстракции ТБФ (1,2); Д2ЭГФК (3-7).

$A_{S(w)}$ , г/дм<sup>3</sup>: 2,4 (1); 9,0 (2); 10,8 (3-5); 11,3 (6); 10,2 (7).  $H_2SO_{4(w)}$ , г/дм<sup>3</sup>: 185 (1,2); 57 (3-5); 110 (6); 150 (7). О/В: 1:1 (1,3,6,7); 2:1 (2,4); 4:1 (5)

Основное количество серной кислоты экстрагируется за первые четыре стадии, при дальнейшем увеличении количества стадий экстракции содержание  $H_2SO_4$  в органической фазе остается практически неизменным (рис.6б).

Количество созэкстрагируемой с мышьяком (V) кислоты меньше для ТБФ, чем для ФОК (кривые 1–3,6,7), данный показатель пропорционально возрастает с увеличением соотношения  $V_{(o)}:V_{(в)}$  с 1 до 4 (кривые 3–5, рис.6б).

При рекстракции мышьяка водой из фазы ТБФ уже на первой стадии извлечение элемента составило более 80%, за четыре стадии мышьяк перешел в водную фазу, практически, полностью  $E_{сер.к-та} \approx 100\%$  при  $V_{(o)}:V_{(в)}=1:1$  (кривые 1,2, рис.7а).

При этих условиях серная кислота на 99% переходит из органической фазы в водную уже на первой стадии рекстракции (кривые 1,2, рис.7б).

Для очистки от мышьяка (V) растворов (табл.11) разработана принципиальная технологическая схема (рис.8).

При экстракции мышьяка из умеренно кислых растворов ( $H_2SO_4 < 100$  г/дм<sup>3</sup>) в смеси с ТиОА использовали Д2ЭГФК; при концентрации серной кислоты ( $H_2SO_4 \geq 150$  г/дм<sup>3</sup>) Д2ЭГФК не имеет очевидных преимуществ перед ТБФ и, из-за меньшей стоимости последнего, в смеси с ТиОА можно успешно использовать трибутилфосфат. В качестве инертного разбавителя (20% об.) применяли керосин.

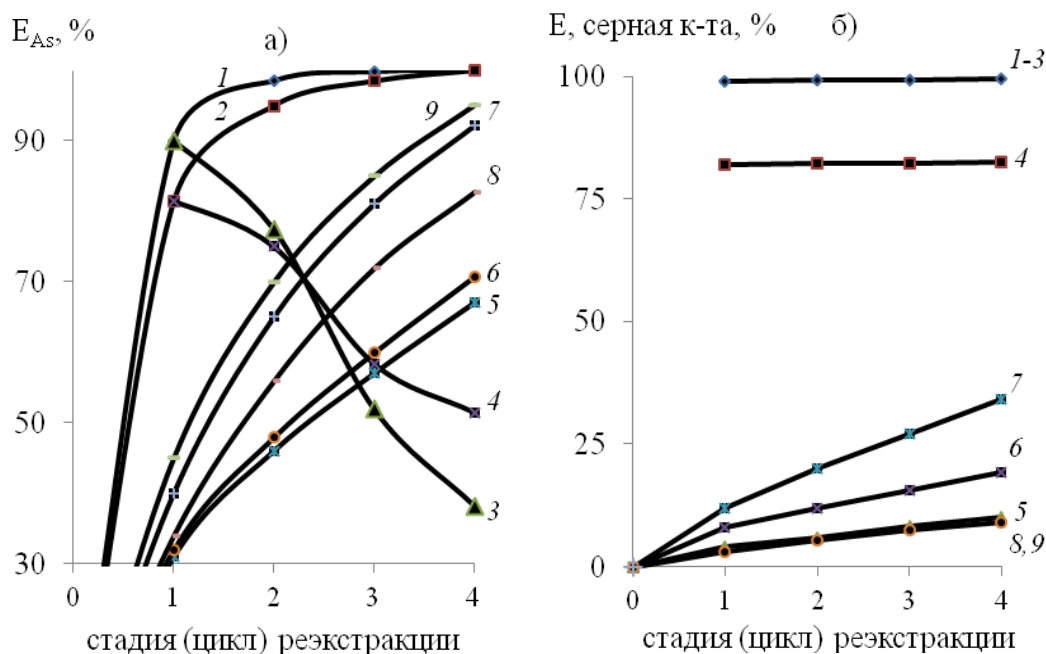


Рис.7.Зави

симость извлечения мышьяка (а), серной кислоты (б) из органической фазы от стадии (1,2), цикла (3,4) реэкстракции  $H_2O$  (1-4);  $100 \text{ г/дм}^3 Na_2SO_4$  (5-9).  
 $As_{(o)}, \text{ г/дм}^3$ : 1,1 (1,3); 2,5 (2,4); 10,7 (5-7); 11,3 (8); 10,2 (9).  $H_2SO_4(o), \text{ г/дм}^3$ : 5,3 (1,3); 8,0 (2,4); 57,0 (5-7); 110 (8); 148,5 (9). О/В(а), В/О(б): 1:1 (1-5,8,9); 2:1 (6); 4:1 (7)

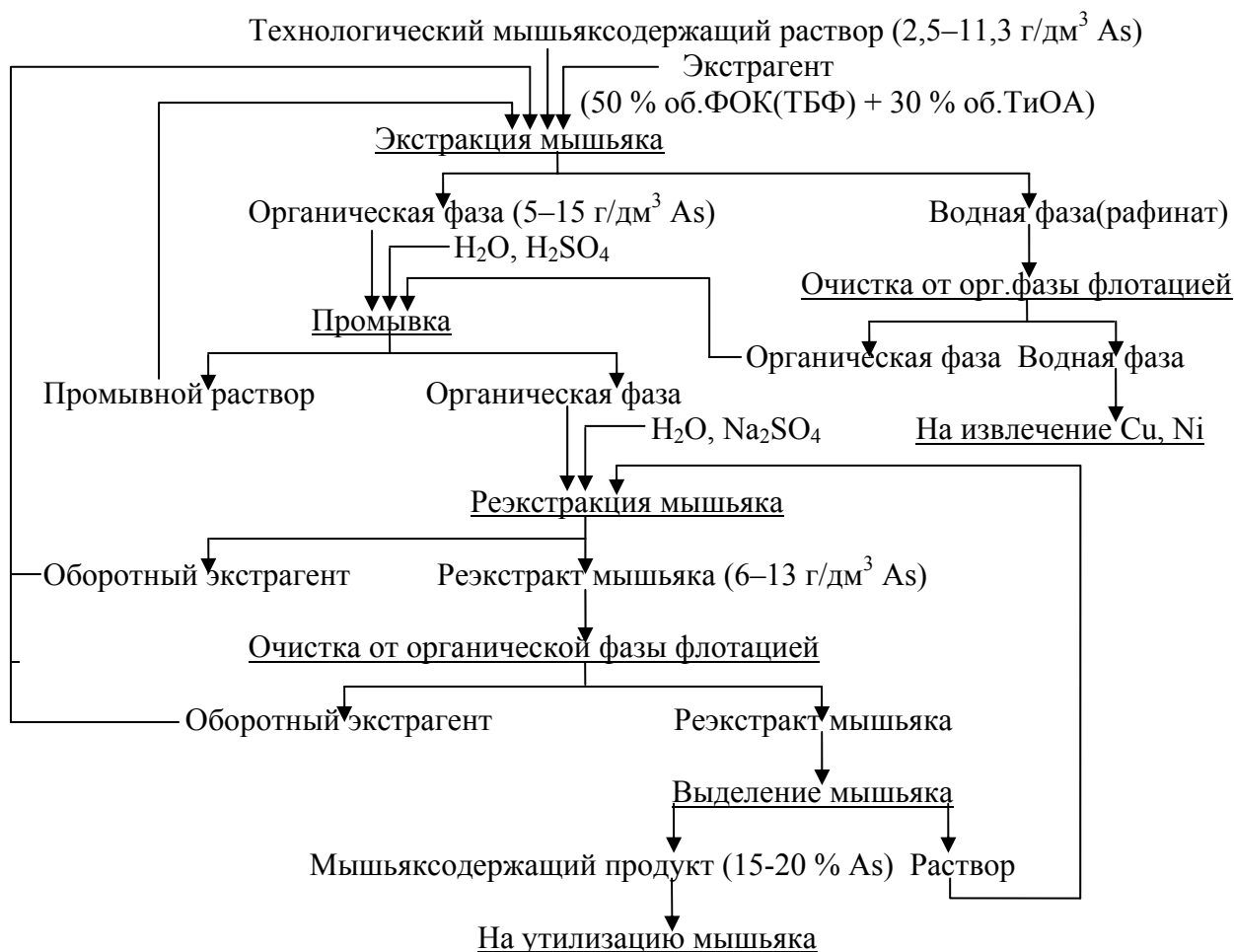


Рис.8. Принципиальная технологическая схема экстракционной очистки As-растворов



Число ступеней экстракции в режиме противотока составляет 6–4 при соотношении объема фаз, соответственно,  $O : B = (1-2) : 1$ , что обеспечивает степень извлечения мышьяка из водной фазы  $E_{As} > 93 \%$ .

Резэкстракцию мышьяка из органической фазы проводили в режиме противотока нейтральным раствором соли (10 %  $Na_2SO_4$ ) для лучшего расслоения фаз за 2–4 ступени при соотношении объема фаз, соответственно,  $O : B = (4-2) : 1$ , что позволило перевести в водную фазу резэкстракта более 92 % As с концентрацией  $As > 6 \text{ г/дм}^3$ . При экстракции мышьяка из сильноокислых растворов, резэкстракцию можно проводить обычной водой.

Для удаления мышьяка из резэкстракта и возвращения раствора на стадию резэкстракции обычно используют операцию осаждения известью или сульфидом натрия с получением, соответственно, арсената кальция  $CaO:As_2O_5 = 3,3:3,9$  и сульфида мышьяка  $As_2S_3$ . Мышьяксодержащие осадки являются плохо растворимыми соединениями и могут быть захоронены после капсулирования железистыми шлаками или рекуперированы в составе товарных мышьяксодержащих продуктов.

Результаты выполненных исследований были использованы для сравнительного анализа с другими гидрометаллургическими способами очистки технологических растворов купоросного производства от мышьяка (гидролитическая, реагентная) и выбора оптимального варианта для разработки технологического регламента на создание опытной установки по производству антисептика. Несмотря на полученные высокие показатели по степени очистки растворов от мышьяка экстракцией, выбор для промышленного внедрения был сделан на безреагентную гидролитическую очистку от мышьяка в аппарате колонного типа.

Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с использованием стандартных программных пакетов выведены регрессионные уравнения – полиномы второй степени, отражающие зависимость основных показателей ( $Y_i$ ) от величины параметров ( $X_j$ ) процессов экстракции и резэкстракции мышьяка ( $V$ ) из отработанных электролитов:  $Y_1, Y_2$  – коэффициенты распределения мышьяка при экстракции и резэкстракции, соответственно, смесью, % об.: 50 Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилфосфорная кислота); 30 ТиОА(три-изооктиламина), и раствором  $Na_2SO_4$ ;  $X_1 = 10-200, \text{ г/дм}^3$  – концентрация  $H_2SO_4$  в исходном растворе;  $X_2 = 200-800, \text{ г/дм}^3$  – концентрация экстрагента в керосине;  $X_3 = 293-343\text{K}$  – температура;  $X_4 = 0,6-3,87$  – соотношение объемов органической и водной фаз;  $X_5 = 50-150, \text{ г/дм}^3$  концентрация  $H_2SO_4$  в органической фазе;  $X_6 = 2-20, \text{ г/дм}^3$  – концентрация соли  $Na_2SO_4$  в водной фазе для резэкстракции.

$$Y_{1(1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(10^{-1}X_1, 10^{-2}X_2, 10^{-2}X_3, X_4) = -0,35 - 2,22X_1X_2 + 6,16X_1X_3 + 4,44X_2X_3 + 0,20X_2X_4 - 0,014X_1^2 - 0,16X_2^2 - 10,74X_3^2 - 0,40X_4^2; \quad R_{1(1,2,3,4)}^2 = 0,91$$

$$Y_{2(3,4,5,6)} = Y_{5D} = f(10^{-2}X_3, X_4, 10^{-1}X_5, 10^{-1}X_6) = 0,96 - 0,97X_3X_4 - 0,31X_3X_5 + 0,46X_4X_5 + 0,024X_5X_6 + 0,55X_3^2 + 0,04X_4^2 + 0,001X_5^2 - 0,02X_6^2. \quad R_{2(3,4,5,6)}^2 = 0,98$$

Данные расчеты позволили получить оптимальные интервалы параметров количественных процессов экстракции (свыше 98% As) и реэкстракции (более 15 г/дм<sup>3</sup> As) мышьяка из сернокислых медь – и никельсодержащих растворов, которые полезны при проектировании отдельного участка вывода мышьяка, перешедшего в технологические растворы при переработке мышьяксодержащих материалов.

**В третьей главе** изложены результаты исследований по некоторым альтернативным способам выделения мышьяка из технологических растворов, а также исследования по повышению качества получаемой меди сернокислой пятиводной технической, мелкодисперсного медного купороса, никеля сернокислого, реактивного, марки «ч».

К интенсивным приемам удаления мышьяка в схеме купоросного производства относится автоклавная окислительная нейтрализация отработанного электролита (30-40 г/дм<sup>3</sup> Cu; 150–180 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с добавкой металлической меди в виде высевок и в присутствии ионов Fe (II). Она основана на окислении Fe (II) и As (III), их последующем гидролизе при определенном pH и образовании осадка арсенатов железа и меди.

Полупромышленные испытания технологии, проведенные на горизонтальном 4-х секционном автоклаве ( $V = 2,5 \text{ м}^3$ ), подтвердили высокую интенсивность способа, обеспечивающего очистку электролита от мышьяка более 75% в первые 30 минут процесса при pH 2,5-3,0 с получением кека, состава, %: 25–30 As; 20-25 Cu.

Мышьяк при реагентной очистке выделяли в виде арсената кальция обрабатывая исходные растворы гидроксидом кальция Ca(OH)<sub>2</sub>. Арсенат кальция Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub> является основной солью ортомышьяковой кислоты H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> и представляет собой твердый раствор гидроксида кальция в дигидрате трикальций арсената при CaO:As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 3,3:3,9 (рис.9).

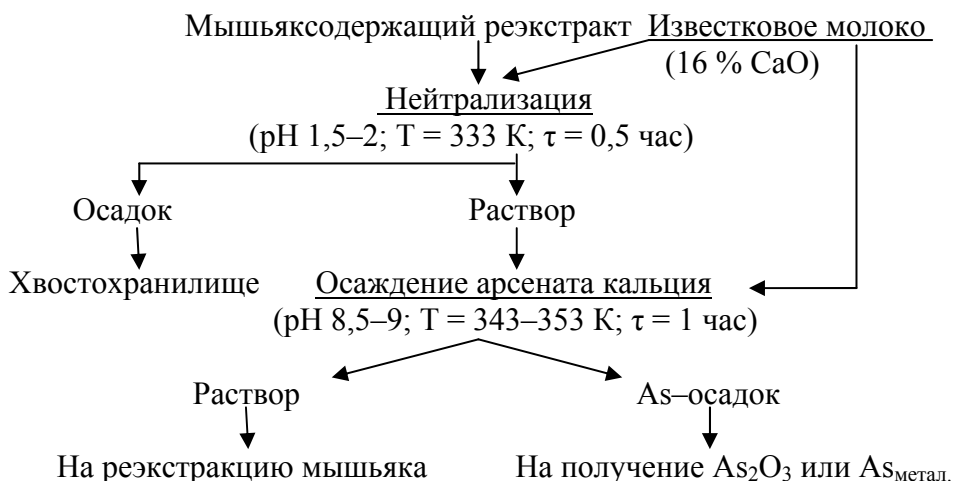


Рис.9. Технологическая схема осаждения мышьяка из реэкстрактов кальцием

Исследовали процесс выделения As из реэкстрактов содержащих, г/дм<sup>3</sup>: 10,8–12,4 As(V); 11,2–13,8 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,5 Cu; 0,4 Ni; 0,1 Ca; 0,03 Mg; 0,5 Fe; 0,22 Sb, раствором сульфида натрия (150–160 г/дм<sup>3</sup>), который подавали в течение 20 мин при перемешивании, фиксируя выделяющийся H<sub>2</sub>S (рис.10).

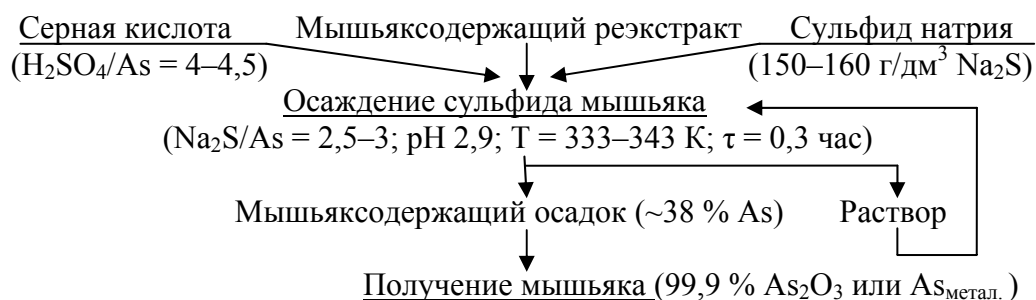


Рис.10. Схема осаждения мышьяка из реэкстрактов сульфидом натрия

Установлено, что мышьяк количественно выделяется при соотношениях, моль/моль:  $\text{Na}_2\text{S}/\text{As} \geq 2,5$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{As} \geq 4$ . Из мышьяксодержащего осадка состава, %: 37–38 As; 2,4–2,5 Cu; 0,7–0,8 Ni; 4–5 Na; 48–49 S; 4–5 влага, после доочистки от цветных металлов возможно получение  $\text{As}_2\text{O}_3$  или  $\text{As}_{\text{метал.}}$ .

**В четвертой главе** представлены результаты авторских разработок по утилизации мышьяксодержащих отходов путем перевода токсиканта в малорастворимые, неокисляемые соединения для последующего захоронения, а также использования в составе товарного продукта – антисептика (рис.11), а также исследования по получению сортовых солей меди и никеля.

Проведены исследования по разработке основных операций технологической схемы получения антисептика мышьяк –, хром–, медьсодержащего; выданы исходные данные на проектирование опытного участка; проведены опытно-промышленные испытания; подготовлена нормативная документация (технологическая, рабочая инструкции); обучен персонал.

Основу антисептика составляет мышьяковая кислота, полученная по разработанной технологической схеме переработки медно–мышьяковых кеков после операции глубокой нейтрализации отработанных электролитов в модернизированном аппарате колонного типа для растворения металлической меди (как в виде гранул, так и в виде порошка).

Благодаря конструктивным особенностям модернизированного аппарата, включающим камеру смешения циркулирующего раствора с сжатым воздухом, отделенной от реакционной зоны перфорированной перегородкой, наличием пеногасителя, производительность по растворению металлической меди в сернокислом электролите возросла в несколько раз: с 12,0 до 25,0–45,0 кг/м<sup>3</sup>·час.

Коэффициент использования воздуха увеличился с 30 до 70% при снижении расхода сжатого воздуха в 3 раза, пара – в 2 раза. При этом, извлечение меди в готовую продукцию возросло на 0,5–1,5% и появилась возможность, наряду с техническим  $\text{CuSO}_4$ , получать мелкодисперсный медный купорос, который можно использовать в качестве добавки к корму животным и птице: содержание мышьяка в нем менее 0,002%; основного продукта – свыше 98,5%; кристаллов (– 0,5 мм) до 97%, что соответствует требованиям Европейских потребителей.

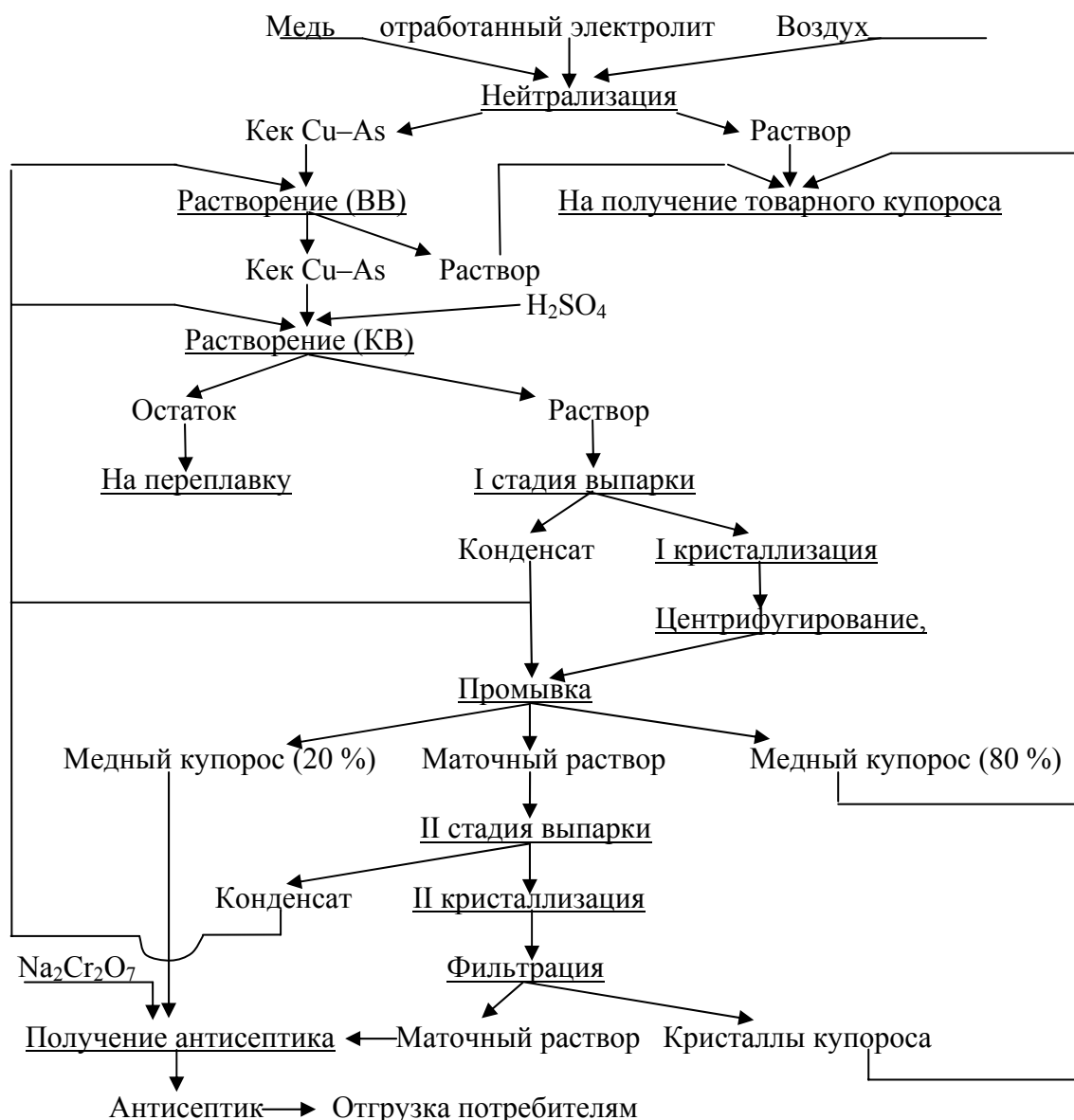


Рис.11. Принципиальная технологическая схема получения антисептика из отработанного электролита

Кроме того, разработан способ получения технического сульфата меди пятиводного – удобрения для сельского хозяйства, отвечающего требованиям 1А сорта по ГОСТ 19347–99, включающий смешивание раствора  $\text{CuSO}_4$  с нагретым маточным раствором, выпаривание и кристаллизацию его при степени концентрирования 2,5–3,3 с непрерывной циркуляцией через зону кипения образующейся суспензии кристаллов  $\text{CuSO}_4$  с кратностью 30–50. Сепаратно отбираемый из зоны кристаллизации маточный раствор нагревают на 5–15°C выше температуры кристаллизации  $\text{CuSO}_4$  и смешивают с циркулирующей суспензией. Полученные кристаллы медного купороса отжимают и сушат. Содержание кристаллов крупностью 0,63мм превышает 80,5%.

Способ получения сульфата никеля включает совмещенную выпарку – кристаллизацию обезмеженного раствора после электрорафинирования меди с соотношением Fe:Cu, равном (1,5–3,0):1 при вакууме 1,96–9,81 кПа,

растворение сульфата никеля в смеси оборотного маточного раствора и конденсата, взятых в соотношении 1:(2-4), карбонизацию нагретого раствора сульфата никеля карбонатом кальция до pH 4,5-6,5, барботируя суспензию сжатым воздухом. Очищенный от примесей, отфильтрованный раствор направляют на повторную совмещенную выпарку – кристаллизацию при том же вакууме и непрерывной циркуляции суспензии, равном 1:(2,5-4), рекристаллизацию. Способ позволяет получать крупнокристаллический сульфат никеля, шестиводный,  $\alpha$  – модификации, соответствующий по содержанию основного компонента и примесей реактивной квалификации марки «ч». Извлечение никеля в кристаллический продукт повышено до 50%. Фазовый состав продукта и средний диаметр кристаллов 0,9–1,2 мм обеспечивает сохранение сыпучести сернокислого никеля более 12 месяцев.

Разработанный способ получения антисептика отличается тем, что обработку медно–мышьяковых кеков серной кислотой ведут при соотношении  $\text{Cu}:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1: (1,0-1,52)$ , после фильтрации и упаривания выделяют избыток  $\text{CuSO}_4$  многократной кристаллизацией при 5–30°C, к маточному раствору с соотношением  $\text{As} : \text{Cu} = 1 : (0,1-0,2)$  добавляют соединения хрома(VI) и меди(II) до соотношения мышьяка к хрому и меди в продукте, равного  $\text{As} : \text{Cr} : \text{Cu} = 1 : (0,3-0,6) : (0,6-1,2)$ .

Солевой антисептик по ТУ 2157–368–107–98 имел плотность  $\sim 2 \text{ г/см}^3$  и состав, %:  $\geq 10-15 \text{ As}$  (17,7–26,6  $\text{As}_2\text{O}_5$ ); 3–9  $\text{Cu}$  (11,8–35,4  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); 6–18  $\text{Cr}$  (17,2–51,6  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

Бессолевой антисептик по ТУ 2157–107–00194429–2007 состава, %:  $\geq 11,6-13,1 \text{ As}$  (17,7–20,1  $\text{As}_2\text{O}_5$ ); 3–9  $\text{Cu}$  (3,8–11,4  $\text{CuO}$ ); 8–14,8  $\text{Cr}$  (15,5–28,5  $\text{CrO}_3$ ).

Разработанная технология успешно функционирует в производстве с 1999 года (опытный участок до 100т/год), промышленный участок до 400 т антисептика в год построен и запущен в 2008 году.

### Общие выводы

1. Извлечение мышьяка из отработанного электролита с последующей утилизацией в виде товарной продукции целесообразно осуществлять в начале технологической схемы, избегая его накопления в промежуточных и конечных растворах и ухудшения качества получаемых солей меди и никеля.

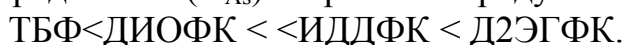
2. Для селективного выделения мышьяка из технологических растворов с содержанием мышьяка более  $15-25 \text{ г/дм}^3$  возможно использовать экстракцию анионных и молекулярных форм токсиканта поверхностно–активными длинноцепочечными алкиламинами (ПАВ), фосфорорганическими кислотами (ФОК) и нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС); при содержании меньших концентраций мышьяка и концентрациях серной кислоты не более  $150 \text{ г/дм}^3$  рекомендуем гидролитическое осаждение мышьяка в виде арсенатов меди при  $\text{pH} = 2,5-4,5$  в присутствии солей железа (II).

3. В ряду от четвертичных к первичным алкиламинам увеличивается доля анионов  $\text{AsO}_2^-$ , экстрагируемых за счет механизма присоединения, когда отношение концентраций извлекаемого аниона и амина в органической

фазе превышает единицу:  $[An^-]/[R_xH_yNCl] > 1,0$ . Увеличение экстракционной способности алкиламинов всех степеней замещения на атоме азота оснований происходит в интервалах значений коэффициента гидрофильности  $\rho = 16,4-11,3$  и гидрофильно-олеофильного соотношения ГОС = 16,6–0,4 для системы “вода-бензол” при температуре 298 К.

С учетом природы органической фазы оптимальные значения коэффициента гидрофильности и ГОС равны:  $\rho \geq 17$ ; ГОС  $\leq 2,65$  – для четвертичных аммониевых и пиридиниевых оснований;  $\rho \geq 11,7$ ; ГОС  $\leq 0,5$  – для первичных и вторичных алкиламинов.

4. При экстракционном выделении мышьяка (V) их кислых ( $pH < 1$ ) сульфатных растворов трибутилфосфатом и фосфорорганическими кислотами, в области концентраций мышьяковой кислоты ( $As \leq 0,6$  моль/дм<sup>3</sup>) коэффициент распределения ( $D_{As}$ ) возрастает в ряду:



5. Исследование зависимости извлечения мышьяка из органической фазы сульфатными растворами показало, что для эффективной реэкстракции из три-изооктиламина (ТиОА) концентрация серной кислоты в реэкстракте должна быть 40–50 г/дм<sup>3</sup>, а для ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) – 100–130 г/дм<sup>3</sup> сульфата натрия, в режиме 2-х ступенчатого противотока. Продолжительность расслоения фаз составляет 12–15 мин при температуре 293–298 К и сокращается до 3–5 мин с повышением температуры системы до 308–313 К.

6. Методами компьютерного моделирования и многомерного регрессионного анализа получены аналитические выражения, адекватно отражающие количественные закономерности между независимыми технологическими параметрами ( $X_{i,j,...q}$ ) и переменными ( $Y_{i,j,...q}$ ), показателями операций - экстракции мышьяка из кислых растворов и его реэкстракции из органической фазы. Это позволяет осуществлять анализ и оптимизацию исследованных стадий процесса селективного выделения и утилизации мышьяка.

7. Результаты исследований по выделению мышьяка из модельных и производственных растворов были использованы для сравнительного анализа изученных способов очистки технологических растворов купоросного производства от мышьяка (экстракционная, реагентная, гидролитическая) и выбора оптимального варианта для разработки технологического регламента на создание опытной установки по производству антисептика.

8. Разработанные на ОАО “Уралэлектромедь” при участии автора способы: нейтрализация отработанного электролита в аппаратах колонного типа по растворению металлической меди; получения сульфата меди технического, пятиводного 1А сорта для сельского хозяйства; мелкодисперсного по ТУ 2141-100-00194429-2003 в качестве кормовой добавки животным и птицам, получения мышьяковой кислоты для производства антисептика “Элемсепт” (ТУ 2157-107-00194429-2007) значительно повысили эффективность купоросного производства

предприятия: получен суммарный экономический эффект от внедрения данных технологий за период с 1998 года по 2012 год ~ 26,75 млн. рублей. Реальный экономический эффект от внедрения технологических решений в купоросном производстве, защищенных патентами, составил ~ 2,0 млн. руб./год. Величина природоохранного эффекта от снижения степени загрязнения окружающей среды токсичным элементом равняется ~ 8,38 млн. руб./год.

**Основные положения диссертации опубликованы в работах:**

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Каримов Е.В., Биркин К.И., Травкин В.Ф., Фурашова М.Н., Романова В.В. Экстракционная переработка никелевых растворов комбината “Уралэлектромедь” // Цв. металлы. 1990. № 7. С.55-57.

2. Романова В.В., Набойченко С.С., Халемский О.А. Пути улучшения качества медного купороса // Цв. металлы. 1990. № 10. С.39–42.

3. Ивонин В.П., Каплун Р.Я., Романова В.В. Техническое перевооружение купоросного цеха // Цв. металлы. 1994. № 8. С.27–30.

4. Набойченко С.С., Романова В.В., Халемский О.А. Полупромышленные испытания автоклавной очистки растворов купоросного цеха от мышьяка // Цв. металлы. 1998. № 5. С. 37–41.

5. Мальцев Г.И., Романова В.В. Кинетика экстракции арсенит-ионов алкиламинами // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2013. Т.56. № 1. С. 47–52.

6. Мальцев Г.И., Романова В.В., Кручинина Н.Е. Удаление мышьяка из растворов экстракцией аминами // Экология и промышленность России. 2012. № 11. С. 36–39.

Другие публикации:

7. Мальцев Г.И., Романова В.В. Поверхностно-активные свойства алкиламинов // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: матер. Междунар. науч.-техн. конф. Уральская горнопромышленная декада / Екатеринбург, 18–19 апр., 2012 г. Екатеринбург: Изд-во “Форт Диалог-Исеть”, 2012.

8. Романова В.В. Принцип подбора алкиламинов для экстракции анионов-примесей // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов: тр. Междун. конг. ТЕХНОГЕН–2012 / Екатеринбург, 13–15 июня, 2012. Екатеринбург: ООО “УИПЦ”, 2012. С. 67–71.

Патенты на изобретение:

9. Каплун Р.Я., Ивонин В.П., Романова В.В. Способ выделения сульфата меди: пат. 2065402 Российской Федерации. № 94032133; заявл.02.09.94; опубл. 20.08.96.

10. Труфанов В.А., Каплун Р.Я., Романова В.В. Способ получения медного купороса: пат. 2071942 Российской Федерации. № 93015128; заявл. 23.03.93; опубл. 20.01.97.

11. Каплун Р.Я., Ивонин В.П., Романова В.В. Способ выделения сульфата меди из сернокислого раствора: пат. 2096330 Российской Федерации. № 95115837; заявл.88.09.95; опубл. 20.11.97.

12. Каплун Р.Я., Ивонин В.П., Романова В.В. Способ выделения сульфата меди: пат. 2100279 Российской Федерации. № 95111158; заявл.28.06.95; опубл. 27.12.97.

13. Плеханов К.А., Ивонин В.П., Романова В.В. Способ получения антисептического препарата для защиты древесины: пат. 2148493 Российской Федерации. № 99105189; заявл.12.03.1999; опубл. 10.05.2000. Бюл. № 13.

14. Ивонин В.П., Романова В.В., Скороходов В.И. Способ очистки растворов электролитов от серной кислоты: пат. 2152256 Российской Федерации. № 99106289/12; заявл.29.03.1999; опубл. 10.07.2000. Бюл. № 19.